

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



XP-002256335

6/8 - (C) FILE CAPLUS

STN CA Caesar accession number : 1237

AN - 1974:49101 CAPLUS

DN - 80:49101

TI - Polymerizing acrylonitrile

IN - Yoshino, Tsuneo; Kenjo, Hideki

PA - Toray Industries, Inc.

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 3 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

EAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PN - JP48060183	A	19730823	JP 1971-95942	19711130
JP55001286B	B	19800112		

PR - JP 1971-95942	19711130
--------------------	----------

AB - Borates with polymerizable ester groups were used as temporary crosslinking agents in an acrylonitrile(I) continuous polymn. procedure in which polar solvents were used to dissolve the polyacrylonitrile(II). Thus, I 100, Me2SO 25, tris(2-methacryloyloxyethyl) borate [ 42175-72-4 ] 3, azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) 0.6 and dodecyl mercaptan 0.2 part were placed into a PVC tubular cell which was inserted between steel plates and kept 10 min at 70, 80, and 90.deg., and the product stretched 2000% in 4:6 DMF-H2O at 95.deg. to give a transparent filament.

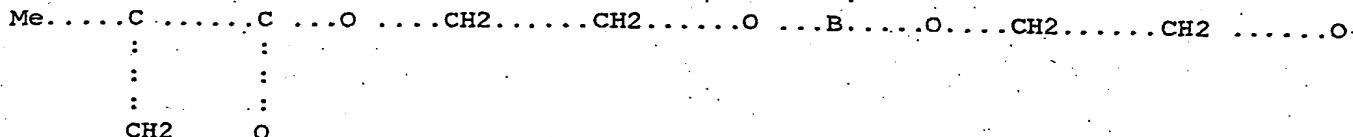
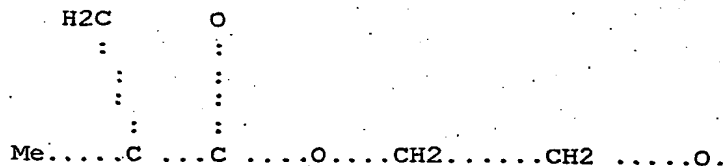
IT - 42175-72-4

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

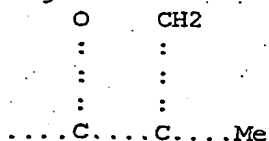
(crosslinking agents, temporary, in acrylonitrile polymer manuf. in polar solvents)

RN - 42175-72-4 CAPLUS

CN - 2-Propenoic acid, 2-methyl-, borylidymetris(oxy-2,1-ethanediyl) ester (9CI) (CA INDEX NAME)



Page 1-A



Page 1-B



# 公開特許公報

特 許 願 (2) 48.11.30  
昭和 48 年 11 月 30 日

特 許 庁 長 官 殿  
1. 発明の名称 アクリロニトリルの重合法  
2. 発明者 ナガノカンマツラ シンジ  
東京 市 神奈川 県 鎌倉 市 藤原 2 丁目 2 番 2 4 号  
氏 名 ナガノ シンジ  
3. 特許出願人 藤原 吉次 氏  
住所 東京都中央区日本橋区本町 1 丁目 2 番 2 号  
名称 (315) 東京 株式会社  
4. 代理人 藤原 吉次 氏  
郵便番号 100-0001  
住所 東京都中央区日本橋区本町 1 丁目 2 番 2 号  
氏 名 東京 株式会社  
内 部 (TEL 03-010111)  
(6503) 藤 田 敏

5. 添付書類の目録  
(1) 特 許 願 書 1 冊  
(2) 発 明 書 1 冊  
(3) 図 面 1 冊  
図面は別紙に添付し、特許願書に添付する

①特願昭 48-60183  
②公開日 昭48.(1973) 8.23  
③特願昭 46-95942  
④出願日 昭46.(1971) 11.30  
審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

7160 45	26(3)8171
7160 45	26(3)8171
7009 45	26(3)8162
7009 45	26(3)8162.1
6653 45	26(3)A1

## 明 細 書

1. 発明の名称  
アクリロニトリルの重合法  
2. 特許請求の範囲  
アクリロニトリルを重合せしめるに際し、系に重合性エステル基を付与するホウ酸エステルを共存せしめることを特徴とするアクリロニトリルの重合法  
3. 発明の詳細な説明  
本発明は、重合性のホウ酸エステルを一時的架橋剤として添加して行うアクリロニトリルの重合法に関するものである。  
アクリロニトリルの溶液重合は、重合反応の暴走およびポリマーの糊化などを懸念して、モノマーの沸点よりかなり低い温度で長時間かけて行なわれている。しかしながら、板状などの重合物を放熱しやすい状態で極めて短時間で重合することも一つの実用的な重合法と考えられる。従前の実現のために、重合速度が大きいこと、重合中にモノマーが逃散しないこと、重

合度が低すぎないこと等が必要である。  
適当な架橋剤を添加して重合すればゲル化が早い段階からあらわれ、それによつて重合速度ならびに重合度が大きくなり、重合所要時間を短縮することができる。また架橋により発泡を抑制できるので、高固度、高強度での重合が可能であり、実質的な重合所要時間の短縮をさらに大きくすることができる。この場合重合熱の除去を充分よくするために容器との接触面積を大きくする必要があるが、架橋による重合促進はこの欠点を補つて余りがある。

ポリアクリロニトリルはアクリロニトリルに溶解しないので、重合重合で沈澱を生ぜしめなためにはかなり多量の溶媒が必要である。他方、適当な架橋剤を添加して重合すると、溶媒が少ない場合にも重合初期からゲル状になつて沈澱が抑制される。水などの成形物では溶媒は除去されているのであるから、溶媒が少ない上記ゲルから直接に成形できれば都合がよい。但し、この場合、成形前または成形中に架橋が初

断されることが必要である。また重合化合物の重合と同様に成形するために架橋重合物を溶解するのに、架橋の切断が必要である。このためには、重合後に加水分解などによりたやすく切断されるような結合を行う架橋剤を用いることが通例である。他方、アクリロニドリンおよび希酸は実用的には完全に脱水することは困難であるので、重合に際してこの含有水分によつて架橋の形成が実質的に妨害されないことが必要である。本発明は、このような架橋剤として、ホウ酸の 2-メタクリロキシエチルエステル (MAEB と略す。分子式は  $(CH_2=CH-C(CH_3)_2-CO-O-CH_2-CH_2-O-H)$ 、ホウ酸の 2-アクリロキシエチルエステルなどのように重合性エステル基を持つホウ酸エステルを用いて重合を行うことにより、その目的を達成するものである。上記架橋剤のエステル基としては、メタクリロキシエチル、アクリロキシプロピルなど式  $(R_1-COO-R_2-O-H)$  (ここで  $R_1-COO$  はメタクリロキシ基やアクリロキシ基のような不飽和

カルボン酸残基、 $R_2$  はアルキレン基のような 2 価の炭化水素基を示す) を持つものが選出される。MAEB などのホウ酸エステルの添加による重合の促進は、同じ重量のアクリル酸無水物やメタクリル酸無水物を添加した場合よりもすぐれているとはいえないが、前者では加水分解によつてアルコールを生ずる点で後者よりもすぐれ、多量に添加して重合し生じたゲルを長く放置してもほとんど着色しない。上記架橋剤、例えば MAEB は、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとホウ酸とをベンゼン中で加熱して水を溜留させて簡単に合成でき、またこの際、副産物をあらかじめ乾燥する必要もなく、触媒も不要で経路性にすぐれている。

本発明の重合は、有機溶剤特にポリアクリロニトリルを溶解し得るアプロタイクな極性溶媒を添加し、液状などの重合態を放散しやすい形態で行なわれることが好ましい。たとえば 2 本の可動な金網板ベルトの間で連続的に重合すると重合体製造率は著しく向上する。

本発明の重合は、分解型開始剤、反応型開始剤、光、放射線、熱のいずれによつて重合開始をしてもよい。また重合温度は架橋型のない場合に比べて制限されることなく、重合物が着色しにくいことや架橋による劣化の抑制などの効果のため、架橋剤を用いない場合よりも広い範囲から選ぶことができる。

MAEB などの架橋剤の使用量は生成するアクリロニトリル重合体の特性がそこをわれをい限り特に制限はないが、通常 0.1~1.0 モル百分度が好ましく用いられる。なお、アクリル酸メチル (MA)、塩化ビニル、塩化ビニリデン、その他のビニルモノマーを適宜共重合し得ることは勿論である。重合度の調節は、通常の溶液重合と同様に、ドゲシメルメルカプタン (DM) などの使用により行うことができる。また通常の溶液重合では重合溶液として使用し得ないジメチルスルホキシド (DMSO) を希酸に用いて重合度を調節することもできる。

#### 実施例 1

アクリロニトリル (AN) 100 部、ジメチルスルホキシド (DMSO) 25 部、MAEB 3 部、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル (ADVN) 0.6 部、ドゲシメルメルカプタン (DM) 0.2 部よりなる混合液を、塩化ビニルチューブの輪をステンレス板 (厚さ 2 mm) ではさんだセル (ステンレスの間隔は 3 mm) に入れ、このセルを 70°, 80°, 90°C の水浴にそれぞれ 10 分ずつ浸けて重合を行う。得られた黒色透明な重合体を細い線状に切つてジメチルスルホキシド (DMSO) / 水 = 40 / 60 の組成の 95°C の液体中で引張ると、約 2.0 倍に延伸され透明になる。重合体をこまかく切つて DMSO に溶解し、メタノール中におとして析出したポリマーを乾燥秤量することによつて得た重合率は 98% である。DMP 溶液について 25°C で粘度を測定すると、極限粘度は 1.75 である。

#### 実施例 2

AN 100 部、DMSO 25 部、MAEB 5 部、ADVN



